



DEUTSCHES
PATENTAMT

- 21 Aktenzeichen: P 41 07 595.1-41
22 Anmeldetag: 9. 3. 91
43 Offenlegungstag: 10. 9. 92
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 17. 2. 94

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE;
Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 5000
Köln, DE

72 Erfinder:

Klatt, Karl-Heinz, 5170 Jülich, DE; Wenzl, Helmut,
Prof., 5170 Jülich, DE; Chakraborty, Amiya K., Dr.,
5042 Erftstadt, DE; Rohde, Jürgen, Dr., 5060 Bergisch
Gladbach, DE; Konrad, Ralf, 6349 Sinn, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 36 04 416 C2
DE 36 38 520 A1
DE-OS 20 25 430

- 54 Metallischer Katalysator zur Entfernung von Wasserstoff aus einem Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden
Gasgemisch und Verfahren zu seiner Herstellung

DE 41 07 595 C 2

DE 41 07 595 C 2

Die Erfindung bezieht sich auf einen metallischen Katalysator zur Entfernung von Wasserstoff aus einem Gasgemisch, das Wasserstoff und Sauerstoff enthält, nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators.

Wasserstoff aus einem wasserstoff- und sauerstoffenthaltenden und deshalb explosiven Gasgemisch zu beseitigen, ist insbesondere bei Kernkraftwerksunfällen von Bedeutung. Solche Gasgemische können vor allem bei Kernschmelzunfällen von Leichtwasserreaktoren, sowie auch bei schwerwassermoderierten Reaktoren auftreten. Auch bei der Müllverbrennung stellt die Beseitigung von Wasserstoff ein Problem dar, da Wasserstoff während der Verbrennung entstehen kann und dann Explosionsgefahr besteht.

Aus der DE-PS 36 04 416 ist es bekannt, zur Katalyse Pd oder Pd-Legierungen, insbesondere Pd-Ni-Cu-Legierungen sowie Pd-Ag und Pd-Cu einzusetzen. Das Katalysatormaterial ist als dünne Katalysatorschicht auf einem Trägermaterial zur mechanischen Stabilisierung aufgebracht.

Bisher werden die Katalysatorschichten auf den Trägermaterialien aufgedampft oder aufgesputtert, was aufwendige und kostspielige Apparaturen erforderlich macht. Auch bleibt die Haftfestigkeit solcher Katalysatorschichten unzureichend. Nach mehrmaligem Betrieb kann sich die Katalysatorschicht durch die Wärmeentwicklung während der Reaktion von Trägermaterial lösen und abplatzen. Da die katalytischen Eigenschaften des abgeplatzten Materials bestehen bleiben, neigen solche Teile des Katalysatormaterials zum Glühen und führen zur Zündung von sich lokal bildenden zündfähigen Gasgemischen.

Der Flächenbedarf, der zur katalytischen Umsetzung von Wasserstoff erforderlich ist, ist abhängig von den katalytischen Fähigkeiten der Katalysatorschicht pro cm^2 Grundfläche der Schicht bzw. pro cm^2 Trägermaterialfläche. Der Flächenbedarf steigt, je geringer die katalytischen Fähigkeit der Katalysatorschicht ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, für den Katalysator eine Katalysatorschicht mit hoher Haftfestigkeit auf dem Trägermaterial und gutem katalytischen Fähigkeiten zu schaffen.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 angegebenen Merkmale gelöst. Danach wird durch Aufbringen der Katalysatorschicht auf dem Trägermaterial mittels Plasmaspritzung eine poröse Katalysatorschicht erzeugt. Die dabei erreichte Porosität der Katalysatorschicht und deren Rauigkeit vergrößern die für die Katalyse zur Verfügung stehende Gesamtoberfläche des Katalysatormaterials und steigern somit die katalytischen Fähigkeiten der Katalysatorschicht pro cm^2 Trägermaterial. Wesentlich für die Größe der für die Katalyse zur Verfügung stehenden Oberfläche ist die durch das Plasmaspritzen erzeugte offene Porosität der Katalysatorschicht. Aufgrund der pro Flächeneinheit Trägermaterial vergrößerten Katalysatoroberfläche erhöht sich bei erhöhtem Wasserstoffumsatz auch die Temperatur der Katalysatorschicht im Vergleich mit einer aufgedampften oder aufgesputterten Katalysatorschicht. Es wird somit wegen des exponentiellen Anstieges des Wasserstoffumsatzes mit steigender Temperatur auch ein rascherer Abbau des Wasserstoffanteils im Gasgemisch erreicht. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit,

daß sich bei auftretendem Wasserstofflokal explosive Gasgemische bilden.

Zur Erzeugung der Katalysatorschicht durch Plasmaspritzen wird Metallpulver aus katalytisch aktiven Material, Palladium (Pd) oder Platin (Pt) oder Legierungen dieser Metalle, mit Korngrößen im Bereich zwischen 0,1 bis 1000 μm , bevorzugt zwischen 20 bis 60 μm , verwendet. Das Trägermaterial wird in einer Stärke zwischen 0,1 bis 5 mm gewählt, bevorzugt wird Trägermaterial in einer Stärke zwischen 1 bis 3 mm verwendet. Die Dicke der Katalysatorschicht beträgt zwischen 0,01 bis 1 mm, bevorzugt 0,1 mm. Die auf dem Trägermaterial aufgebraachte Katalysatorschicht ist somit etwa 1/10 so stark wie das Trägermaterial selbst.

Die Erzeugung der Katalysatorschicht durch Plasmaspritzung des Trägermaterials ist in vorteilhafter Weise auch zur Ausbildung lokalbegrenzter Materialzonen aus einem sich vom katalytischaktiven Material unterscheidenden Werkstoff nutzbar. Bevorzugt wird nach Patentanspruch 2 neben der Katalysatorschicht am Flächenrand des Trägermaterials lokal begrenzt Ni aufgebracht. Das Aufbringen am Flächenrand hilft Störungsstellen innerhalb der Katalysatorschicht zu vermeiden, die deren Haftfestigkeit auf dem Trägermaterial beeinträchtigen könnten.

Zur Herstellung des Katalysators ist im Patentanspruch 3 ein Verfahren angegeben. Dabei läßt sich die Haftung zwischen Katalysatorschicht und Trägermaterial dadurch verbessern, daß das Trägermaterial vor dem Plasmaspritzen vorgewärmt wird und somit Temperaturdifferenzen zwischen Plasmastrahl und Trägermaterial beim Auftreffen des Katalysatormaterials vermindert werden. Auch kann das Trägermaterial zur Verbesserung der Haftfestigkeit nach seiner Beschichtung in einer Atmosphäre aus Wasserstoff und Inertgas wärmebehandelt werden. Es kommt darauf an, die sich im Übergangsbereich zwischen Katalysatorschicht und Trägermaterial beim Plasmaspritzen gebildete Zwischenschicht durch verstärkte Diffusion zwischen metallischem Katalysator- und Trägermaterial zu homogenisieren.

Als geeignete Metallegierung zum Plasmaspritzen hat sich PdNi erwiesen (Patentanspruch 4). Ni weist zum Auftragen zusammen mit Pd im Plasmaspritzverfahren bevorzugte Eigenschaften auf. Es senkt darüber hinaus die Materialkosten für die Schicht und bindet gegebenenfalls im Gasgemisch als Katalysatorgift enthaltenes CO unter Bildung von Carbonyl.

In der nachfolgenden Zeichnung ist ein Katalysator mit beschichtetem Trägermaterial im Querschnitt schematisch wiedergegeben.

Sie zeigt einen Katalysator mit Trägermaterial 1, auf dem beidseitig eine Katalysatorschicht 2 aufgetragen ist. Die Katalysatorschichten 2 wurden im Plasmaspritzverfahren aufgebracht. Die Katalysatorschichten sind porös und weisen somit große Gesamtoberflächen 3 auf. Die beim Plasmaspritzen gebildeten Poren 4 sind im wesentlichen offen und bilden von außen zugängliche Hohlräume, insbesondere tunnelförmige Röhren. Am Flächenrand 5 des Trägermaterials ist in einer lokalbegrenzten Zone 6 Nickel aufgebracht.

Die Porosität der Katalysatorschicht wird durch die erforderliche Verarbeitungstemperatur für das Pulver und den Ionisationsgrad sowie durch die Wahl der Korngröße des durch Plasmaspritzen aufgebraachten Metallpulvers beeinflusst. Die Katalysatorschicht ist im Ausführungsbeispiel auf einem 2,5 mm dicken Trägermaterial aus austenitischem Stahl aufgespritzt. Das Trä-

germaterial wurde vor der Plasmaspritzung sandgestrahlt und gereinigt. Im Plasmaspritzverfahren aufgebracht wurde Pd-Pulver mit Korngrößen im Bereich zwischen 0,1 und 1000 μm . Das Pulver wurde unter Verwendung von Argon als Inertgas mit einem Plasmabrenner auf das Trägerblech gespritzt. Die Katalysatorschicht haftet vorwiegend durch mechanische Verklammerung und durch Diffusion. Die Schichtdicke der Katalysatorschicht beträgt im Ausführungsbeispiel zwischen 60 und 100 μm , sie wird im allgemeinen so bestimmt, daß das Katalysatormaterial die Oberfläche des Trägermaterials geschlossen bedeckt.

Die Katalysatorschicht wurde auf einer Trägermaterialplatte mit einer Grundfläche von 20 x 40 mm aufgebracht und in Testversuchen zur Katalyse von Wasserstoff in einer neben Wasserstoff und Sauerstoff auch Kohlenmonoxid als Katalysatorschicht enthaltenden Gasatmosphäre untersucht. Die Katalysatoreigenschaften blieben auch nach Durchführung einer hohen Anzahl von Versuchen (mehr als 60) ohne Verschlechterung erhalten. Je nach Konzentration des Wasserstoffs im Gasgemisch stellte sich eine entsprechende Reaktionstemperatur im Katalysatormaterial ein. Es wurden Temperaturen bis zu 500°C erreicht.

Metallographische Untersuchungen des beschichteten Trägermaterials zeigten, daß auch nach einer hohen Anzahl von Betriebsstunden und entsprechender Wärmeerzeugung die Haftung der Katalysatorschicht nicht beeinträchtigt war und keine Abplatzungen zu beachten waren.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wurde auf einem 2,5 mm dicken Trägerblech aus austenitischem Stahl eine 4,8 bis 5,5 μm Katalysatorschicht aus Pd aufgetragen. Der Korngrößenbereich des Pd-Pulvers lag zwischen 20 bis 60 μm . Nach der Plasmaspritzung wurde das beschichtete Trägermaterial wärmebehandelt. Bei metallographischen Untersuchungen konnte an der Nahtstelle zwischen Trägermaterial und Katalysatorschicht eine ausreichende Übergangsschicht zwischen Katalysator und Trägermaterial festgestellt werden, die ein Abplatzen der Katalysatorschicht verhindert.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel konnte durch Mischen einer groben Pulverfraktion mit einer Pulverfraktion geringerer Korngröße eine Verdichtung des Katalysatormaterials im Übergangsbereich zwischen Katalysatorschicht und Trägermaterial erreicht werden. Als PdNi-Legierung wurde eine Pulvermischung mit einem 1 : 1 Volumenverhältnis zwischen Pd und Ni verspritzt.

Auch bei verhältnismäßig dicken Katalysatorschichten auf dem Trägermaterial konnte nach 30 Versuchen kein Abplatzen festgestellt werden. Die Katalysatorschicht und ihre katalytische Fähigkeit auf dem Trägermaterial blieb unverändert erhalten.

zwischen 20 bis 60 μm , mittels Plasmaspritzen zumindest in Teilbereichen auf ein zwischen 0,1 bis 5 mm, bevorzugt zwischen 1 bis 3 mm, starkes Trägermaterial (1) aufgebracht ist, wobei die ausgebildete, poröse Katalysatorschicht (2) eine Stärke von 0,01 bis 1 mm, bevorzugt 0,1 mm, aufweist.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dieser benachbart zur Katalysatorschicht (2) zumindest eine lokalbegrenzte Nickelzone (6) aufweist, die vorzugsweise am Flächenrand des Trägermaterials (1) angeordnet ist.

3. Verfahren zur Herstellung des metallischen Katalysators nach Anspruch 1 durch Aufbringen einer gegebenenfalls Palladium und Platin aufweisenden, die Oxidation des Wasserstoffs beeinflussenden Katalysatorschicht auf ein Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus Palladium oder Platin oder Legierungen dieser Metalle bestehendes Metallpulver mit einer Korngröße im Bereich zwischen 0,1—1000 μm , bevorzugt zwischen 20—60 μm , mittels Plasmaspritzen zumindest in Teilbereichen auf ein zwischen 0,1—5 mm, bevorzugt zwischen 1—3 mm, starkes, gegebenenfalls vorgewärmtes Trägermaterial aufgebracht wird und daß das beschichtete Trägermaterial gegebenenfalls in einer Atmosphäre aus Wasserstoff und Inertgas wärmebehandelt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf das Trägermaterial eine PdNi-Legierung aufgespritzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß Nickel am Flächenrand des Trägermaterials benachbart zur Katalysatorschicht aufgebracht wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Metallischer Katalysator zur Entfernung von Wasserstoff aus einem Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, erhältlich durch Aufbringen einer gegebenenfalls Palladium und Platin aufweisenden, die Oxidation des Wasserstoffs beeinflussenden Katalysatorschicht auf ein Trägermaterial, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein aus Palladium oder Platin oder Legierungen dieser Metalle bestehendes Metallpulver mit einer Korngröße im Bereich zwischen 0,1 bis 1000 μm , bevorzugt

